

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-154768

(43)Date of publication of application: 28.06.1988

(51)Int.CI.

C09D 3/80

// C08F220/40 C08F299/00

(21)Application number : 61-302602

(71) Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing:

18.12.1986

(72)Inventor: AIHARA TETSUO

(54) AQUEOUS COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which is easy to synthesize and excellent in storage stability curability and capable of forming a film with high performance, by copolymerizing a fatty acid-modified acrylic monomer, a specified macromonomer, an unsaturated carboxylic acid and, if necessary, other unsaturated monomer.

CONSTITUTION: The title composition is an aqueous coating composition containing an aqueous solution or dispersion of a copolymer consisting of 5W95pts.wt. fatty acid-modified (meth)acrylic monomer (A), 0.5W93pts.wt. macromonomer (B) having a vinyl-polymerizable functional group selected from among (meth)acryloyloxy, allyloxy and aromatic vinyl groups at one end, 0.5W20 pts.wt. ethylenically unsaturated carboxylic acid (C) and 0W95pts.wt. unsaturated monomer (D) other than the above-mentioned ingredients. This composition is easy to synthesize and excellent in storage stability. Especially, a film obtained by copolymerization with the ingredient (B) is high in initial curability and excellent in blocking resistance and scuff resistance. Furthermore, coating compositions of diverse characteristics can be obtained by incorporating with the ingredient (D) which is properly selected in a wide range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63 - 154768

@Int_Cl.4 識別記号 庁内整理番号 母公開 昭和63年(1988)6月28日 3/80 220/40 PFY 09 D 7224-4J 08 F MMV 8620-4J 299/00 MRN 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁) 7445-4 J

図発明の名称 水性被覆用組成物

②特 顋 昭61-302602

29出 願 昭61(1986)12月18日

砂発 明 者 相 原 哲 夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式

会社内

⑪出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

男 細 着

1.発明の名称

水性被覆用組成物

- 2 . 特許請求の範囲
- (A) 油脂肪酸変性(メダ) アクリル単量体

5~95重量部

(B) アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ピニルから選ばれる少なくとも 1 種のピニル重合性官能基を片末端に有するマクロモノマー 0.5~93 重量部

(C) エチレン性不飽和力ルポン酸

0.5~20重量部(D)(A)、(B)、(C)以外の不飽和単量体 0~95重量部からなり、かつ(A)、(B)、(C)及び(D)の成分の合計量が100重景部である共重合体の水溶化物もしくは、水分散化物を含有することを特徴とする水性被類用組成物。

3 . 発明の詳細な説明

本発明は、特に酸化硬化型として有用な水溶性

もしくは水分散変被覆用組成物に関し、さらに詳 しくは、合成が容易で、かつ貯蔵安定性、硬化 性、強敗性能等に優れた水性被覆用組成物に関す る。

役来、貯蔵安定性、耐水性、耐アルカリ性、耐 候性等に便れたアクリル系の酸化硬化型水性樹脂 としては、木出願人自身グリシジル基合有不飽和 単量体と(半)乾性油脂肪酸とを付加反応せしめ て得られる脂肪酸変性不飽和単層体とエチレン性 不慎和力ルポン酸との共食合によって得られる共 低合体樹脂、また特に耐水性に優れた共通合体樹 船として特別昭56-5863号公根に示した如 く水酸基合有不飽和單量体と(半)乾性油脂肪酸 との反応からなる不飽和単量体を共重合せしめて 得られる共重合体樹脂等を提案した。しかしなが ら、今日のように工業ラインがスピードアップさ れ製造品が次々と山積みされるようになると、上 記した共重合体よりなる木性独科を強布した強膜 は初期硬度が低く耐ブロッキング性が悪いために 製造品同士がこすれた場合にスリキズ、ハガレ等

が起きるという欠点があり、また、硬化強膜は耐 衝撃性が十分でないという問題があった。

そこで、本発明者は、前述の欠点を改良するために、 組意研究を重ねた結果、 アクリロイルオキシ、 アリルオキシ、 芳香 放ビニルのビニル或合性官能基を片末端に 有する マクロモノマーを共登合させると、 耐ブロッキング性、 耐衝撃性ともに優れた塗膜を得ることを見出し、 本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(A)油脂肪酸変性(メダ)アクリル単量体

5~95 飯量部

(B) アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ピニルから選ばれる少なくとも1種のピニル组合性官施基を片末端に有するマクロモノマー 0.5~93重量部(C)エチレン性不飽和カルポン酸

0 . 5 ~ 2 0 成量部 (D) (A)、(B)、(C) 以外の不飽和単量 体 0 ~ 9 5 取番部

トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、 クルミ油脂肪酸、ゴム種油脂肪酸、キリ油脂肪酸、 オイチシガ油脂肪酸、 脱水ヒマシ油脂肪酸、 ハイジェン脂肪酸、 等の乾性油及び半乾性油脂肪酸等が挙げられる。 缺 (半) 乾性油脂肪酸の使用量は、 本英明の水性被覆用組成物に望まれる 乾燥性や強酸性能に応じて広範囲に変えることができる。

(半) 乾性油脂助酸が導入される (メダ) アクリル系エステルとしては、エステル残基部分に該脂肪酸のカルボキシル基と反応しうる官能基を有する単量体、例えば、グリシジルアクリレート、等のエポキン基含エインション・カート、2ーヒドロキンプロピルアクリレート、2ーヒドロキンプロピルアクリレート、カーヒドロキンプロピルスタクリート等の本語 含有 (メタ) アクリレートネエステル等が挙げられる。

また、上記した油脂肪酸変性(メタ)アクリル

からなり、かつ(A)、(B)、(C)及び (D)の成分の合計量が100度量部である共重 合体の水溶化物もしくは、水分散化物を含有する ことを特徴とする水性被覆用組成物に関する。

以下、本発明の水性被覆用組成物について、さらに、詳細に説明する。

(A) 油脂肪酸変性 (メタ) アクリル単量体本発明に用いる油脂肪酸変性 (メタ) アクリル単量体単量体は、分子中に少なくとも1個の酸化硬化型2 重結合及び1個のエチレン性ラジカル不飽和結合を有する単量体であって、例えば、 (メタ) アクリル系エステルに (半) 乾性油脂肪酸を導入することによって得られる単量体が挙げられる。

上記の(半)乾性袖脂助酸は、ヨウ素価が約100以上の脂肪酸で常温における乾燥性を付与させるものであって、例えば、サフラワー油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ダイズ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ケシ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻実油脂肪酸、ブドウ核油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、

単量体以外にも、上配の(半) 乾性油脂肪酸とエポキシ基合有(メタ) アクリル系エステルとの付加物(第2級水酸基合有) に、イソシアネート化合物を反応させて得られる単量体(例えば、特開昭55-98266号公報参照)、前配の付加物に、有機酸をエステル化して得られる単量体(例えば特開昭55-98266号公報参照)、分子中に少なくとも1個のウレタン結合(一NHーC〇〇一)、酸化硬化型2重結合及び1個のエチレン性不飽和結合を有する単量体(例えば特開昭59-2564参照) 等の単量体を使用することができる。

(8) マクロモノマー

本発明で使用するマクロモノマーは、ビニル系 低合体を、分子主鎖とし、該主鎖の片末端にアク リロイルオキン、メタクリロイルオキシ、アリル オキシ、芳香模ピニル等のラジカル重合性の不飽 和益を有するものである。

また、上記の分子鎖を構成する成分としては、 例えば、下記に示す、1 種もしくは2 種以上の単 量体を単一重合もしくは共重合して得られるもの ある。

(1) アクリル酸又はメダクリル酸のエステル: 例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、 アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、 アクリル酸プチル、アクリル酸ヘキシル、アクリ ル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル 酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プ ロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル 酸プチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸 又はメタクリル酸のCェ~mアルキルエステル; アリルアクリレート、アリルメタクリレート等の アクリル酸又はメタクリル酸のCェ~。アルケニ ルエステル; ヒドロキシエチルアクリレート、 ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシ プロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタ クリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の C 2 ~ a ヒドロキシアルキルエステル: アリル オキシエチルアクリレート、アリルオキシメタ

の存在下で重合反応させて得られる片末端にカル ポキシル族を有するプレポリマー又は上記の単量 **化を、例えば、アゾピスシアノ吉草酸等のカルボ** キシル基を有するアゾ系最合開始剤及び第3級ア ミンの存在下で重合反応させて得られる片末端に カルポキシル基を有するプレポリマーをはプレポ リマーのカルポキシル基と反応しうる官能基を有 するビニル系作量化と反応せしめることによって 行なうことができる。上記のピニル系単層体とし ては、代表的には、例えば、グリッジルアクリ レート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロ キシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル メタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリ レート、2ーヒドロキシプロピルメタクリレート 等のアクリロイルオキシ又はメダクリロイルオキ シ茲を合有する単量体; アリルアルコール、アリ ルグリシジルエーテル等のアリルオキシ益を含有 する単位体及びァーインプロペニルフェニルグリ シジルエーテル、ローピニルフュニルグリシジル エーテル等の労働族ピニル益を含有する単量体等

クリレート 等のアクリル酸又はメタクリル酸の C s ~ g アルケニルオキシアルキルエステル。

- (2) ピニル芳香族化合物:例えば、スチレン、 α-メチルスチレン、ピニルトルエン、p-クロ ルスチレン。
- (3)ポリオレフィン系化合物:例えば、プタジェン、インプレン、クロロプレン。
- (4) その他: アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン; 酢酸ビニル、ベオパモノマー(シェル化学製品)、ビニルプロピオネート、ビニルピパレートなど。

上記した単量体の中でも、単一垂合性、共重合 性等の観点からアクリル酸エステル、メタクリル 酸エステル、ピニル芳香族化合物を使用すること が好ましい。

本発明で使用するマクロモノマーの調製は、従 米公知の方法に従い、例えば、上記の単量体を、 例えば、チオグリコール酸等のカルボキシル基を 有する直損移動預及び、例えば、アゾピスイソブ チロニトリル、過酸化ペンゾイル等の無合開始剤

が挙げられる。

木気明で使用するマクロモノマーの分子量は、数平均分子量800~15,000の範囲、計ましくは1,000~10,000の範囲を有することができ、分子量が800未満の場合は、耐プロッキング性及び耐衝撃性に劣り、一方、分子量が15,000より大きい場合は、他の単量体との共重合体が悪くなるとともに得られた共重合体を水分散化することが困難となる。

また、上記したマクロモノマーとしては、例えば、アロンマクロモノマーMM-5AS(東亚合成学社製、陶品名、ポリスチレン-アクリルニトリル系)、アロンマクロモノマーMM-5M(同上社製、ポリメチルメタクリレート系)、アロンマクロモノマーMM-5B(同上社製、ポリプチルアクリレート系)等が挙げられる。

(C) エチレン性不飽和カルポン酸

エチレン性不飽和力ルポン酸としては、例えば アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコ ン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、 2 - カルボキシエチル(メタ)アクリレート、 2 - カルボキシプロピル(メタ)アクリレート等 であり、このモノマーを使用することによって、 木発明の共重合体組成物中にカルボキシル基が導 入され共重合体は水溶性化又は水分散性化せしめ られる。

(D) その他の不飽和単量体

上記の(A)~(C)以外に、本発明の水性被 設用組成物に望まれる性能に応じて広範囲に選択 することができ、例えば、前記のマクロモノマー の項に記載したアクリル酸又はメタクリル酸のエ ステル、アルケニルエステル、ヒドロキシアルキ ルエステル、アルケニルオキシアルキルエステ ル、ピニル芳香族化合物、ポリオレフィン系化合 物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メ チルイソプロペニルケトン、酢酸ピニル、ペオバ モノマー、ビニルプロピオネート、ビニルピペレート等が挙げられる。

木発明に従えば、上記の脂肪酸変性アクリル系単量体 (A)、マクロモノマー(B)、エチレ

その他の不飽和単量体 (D): 0~93部、好ましくは、89部。

上記共成合反応は、有利には、溶液型合法に従って行なうことが好ましく、上記の4成分を適当な不活性溶媒中で、重合放纵の存在下に、通常的0~約180℃、好ましくは約40~約170℃の反応温度において、約1~約20時間、舒ましくは約6~約10時間反応をつづけることにより行なうことができる。

使用する溶剤としては、独共重合反応中にゲル化が生じないように、生成する共産合体を溶解する溶剤が望ましい。例えば、キシレン、トルエン の方香核皮化木素類:酢酸エチル、酢酸プチル マのエステル類:メチルエチルケトン、シクロン ナナルエーテル でのエーテル が の エーテル が り コールジメチル エチレングリコールモノアル でのグライム溶剤:エチレングリコールモノア

ン性不飽和カルボン酸 (C)及び不飽和単量体 (D)は相互に共重合せしめられる。 該共重合は、アクリル系共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、 懸濁重合法等を用いて行なうことができる。

共盛合を行なう場合の上記4成分の配合割合は、最終製品の被覆用組成物に望まれる性能に応じて変えることができるが、上記4成分の合計の 重量を基準にして下記の割合で配合するのが適当 である。

耐助機変性アクリル系単量体(A):5~95 部、好ましくは乾燥性、強膜耐水性等の観点から 7~80部。

マクロモノマー (B): 0.5~93部、好ま しくは耐ブロッキング性、スリキズ性等の既点か 51~80部、

エチレン性不飽和カルボン酸(C): 2 ~ 4 0 部、好ましくは強膜耐水性等の観点から 4 ~ 3 0 部、

前記の共重合反応は、一般に生成する共重合体の数平均分子量が約500~約80,000、好ましくは約1,000~約50,000範囲内になるまで行なうのが有利である。

本郊明の水性被覆用組成物として使用される重合体は、 前紀の如く単最体 (A) ~ (B) を共重合することにより調製されるが、 前紀以外にも、 前紀単量体 (A) を除く単量体 (B) ~ (D) を 共低合して得られるカルボキシル基合有共低合体

を調製した後、放共重合体と、例えば、大豆油脂 防酸グリンジルエステル、サフラワー油脂肪酸グ リンジルエステル、アマニ油脂肪酸グリンジェス テル等の(半)乾性油脂肪酸のグリンジルエステ ルとを反応させることによっても得られる。

かくして生成せしめた共重合体樹脂は、そのまま有機溶剤型塗料として単独であるいは、他の樹脂と混合して使用される。あるいは、他の水溶性樹脂あるいは界面活性剤を用いて水中に分散して水系組成物として使用することもできる。

本発明の被雇用組成物には、必要に応じて、額料、ドライヤー、その他通常強料に使用されている添加剤を加えて使用される。

以上に述べた本発明の常温乾燥型被取用組成物は、すぐれた耐性性、耐候性を有し、さらに共重合せしめる不飽和単量体(D)を適宜広範囲に選定することにより種々の特性を有する被覆用組成物を得ることができる。また、鉄被覆用組成物から形成された強膜は常温においても充分に硬化するが、勿論必要に応じて加熱しながら硬化させて

次に実施例により木発明をさらに説明する。 なお、実施例中「部」及び「%」は特に断らないかぎり「重量部」及び「重量%」を示す。

実施货1

サフラワー油脂肪酸236部グリシジルメタクリレート119部ハイドロキノン0.4部

テトラエチルアンモニウムプロマイド 0 . 2 部を反応容易に入れ、1 4 0 ~ 1 5 0 ° 0 の温度でかきまぜながら反応を行ない竹和反応生成物を得た。エポキン描とカルポキシル基の付和反応は、
残存カルポキシル基の量を測定しながら追跡した。反応が完了するまで約 4 時間かかった。

次に、n-ブチルセロソルブ1150部を反応 容器に入れ、加熱して120℃にした。次に以下 に示す割合の混合物を約2時間かかって積下し た。反応は窒素性入下で行なった。

前記で得た脂肪酸変性単量体 892 部プロンマクロモノマー (MM-5AS) 227 部

スチレン 730部

もまい.

木苑明で用いるマクロモノマーは、長鎖の分子 **片末端にラジカル低合性の不飽和茄を有している** ので、他のモノマーと共重合性に優れるのでは基 類成分を容易に、かつ確実に共重合体中に、 導入 することが可能であり、かつマクロモノマー自体 ビニル系重合体を分子主鎖とするため、このもの から得られる水性組成物は、水、アルカリギの物 質に対して耐加水分解性に優れたものである。ま た、上記の成分を有する組成物は、破成分中のマ クロモノマーに由来する長鎖成分と油脂肪酸変性 (メタ)アクリル単量体に由来する油脂肪酸成分 と実質的に相容性がなくお互いに該成分が分離し た形態を有するものであって、かつ放長鎖成分の 分子位は大きいものであるから、このものを独右 して得られる皴膜は、初期硬化が高く、耐ブロッ キング性、スリキズ性に優れた性質を示すととも に、盤膜中の長頻成分は上記の形態を有するため 油脂肪酸成分による乾燥性を阻害することがない ので強膜性能に優れた性質を示す。

n - プチルメタクリレート 3 5 7 部 2 - エチルヘキシルメタクリレート 1 1 5 部 アクリル酸 1 7 5 部

アゾビスジメチルバレロニトリル 74節 反応温度を120℃に保ち、反応溶液をかきまぜながら、上記の混合物を満下した。調下終了1時間後にアゾビスイソブチロニトリル18部を反応溶液に加え、さらに2時間後、アゾビスイソブチロニトリル18部を反応溶液に加え、その後20元とリル18部を反応溶液に加え、その後2元を120元を1120元の単量体及びnープチルセロソルプ溶液では、水反応の単量体及びnープチルセロソルプ溶液では、かりに変更を13%にした。かりに変更を13%にした。かりに変更を20%である。3%にした。かりに変更を20%である。3%にした。かりに変更を20%である。3%にした。かりに変更を20%である。3%にした。から10%を20%である。2%である。3%によりに変更を20%である。3%によりに変更を20%である。3%によりに変更を20%である。2%である。

次に得られた共重合体を、共重合体のカルボキシル基に対し、1・0当量のトリエチルアミンで中和して、水性共重合体(A)を得た。

変施例2

下記の成分:

nーヘプタン

2,240部 ダイズ油脂肪酸 ハイドロキノン 1.388

2.6 1 メチル旋散

144節

を反応容器に入れ、かきまぜながら、150℃に

界温させた。次に下記の成分:

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1,300部 ハイドロキノン 2.6部 メチル硫酸 7.6船

トルエン 234部

の混合物を2時間かかって、150℃の反応容器 内に渡下した。生成する縮合水を反応系から取 り除き、反応生成物の酸価が7.2になるまで 150℃で8.5時間反応させた。酸価が7.2 になったら反応容器を滅圧にし、溶剤を加熱残分 が95%になるまで減圧蒸留で除去した。ガー ドナー粘度F~Gの脂肪酸変性単量体が得られ

次にn-ブチルセロソルブ1150部を反応容

次に実施例1と同様に中和して水性共重合体 (B)を得た。

宴施例3

実施例1のアロンマクロモノマー(MM-5 A S) をアロンマクロモノマー (MM - 5 M) に同盟部変える以外は実施例1と同様の配合、製 造方法にて製造を行い、加熱残分7日.2%、共 **庇合体體価56.2、ガードナー粘度24の共重** 合体を得、実施例1と同様に中和して、水性共重 合体(C)を得た。

比較例 1

室施例 1 のアロンマクロモノマー (MM-5 A S) の代わりに、スチレンを同量郵使用し、 **実施例1と同様に、共重合反応を行い、加熱残** 分78.0%, 共重合体酸価55.7、ガード ナー粘度で4の共成合体を得た。次にこのものを 1.0当量トリエチルアミンで中和し、水性共盛 合体(口)を得た。

比較例2

変権例2のアロンマクロモノマー(MM-

器に入れ、加熱して120℃にした。次に以下に **示す場合の混合物を2時間かかって調下した。反** 応は窒素性入下で行なった。

前記で得た脂肪酸変性単量体 692部 アロンマクロモノマー (MM-5B) 150部 スチレン 8988 n-プチルメタクリート 186 18

ラウリルメダクリレート 11548

アクリル船 2 5 5 AX

アゾビスジメチルパレロニトリル 92部 反応温度を120℃に保ち、反応溶液をかきませ ながら上記の混合物を確下した。施下終了し時間 後にアゾビスイソプチロニトリル23部を反応容 液に加え、さらに2時間後、アゾピスイソプチロ ニトリル11.5部を反応溶液に加え、その後2 時間、120℃に保ったまま反応を行なった。反 応終了後、未反応の単量体およびnープチルセロ ソルブを滅圧蒸留で除去し、加熱残分を75%と した。共重合体機鋼83.3、ガードナー粘度 23の共政合体が得られた。

5 B) の代わりに、 a - ブチルアクリレートを い、加熱残分で5、1%、共重合体酸価83.5、 ガードナー粘膜23の共重合体を得た。次にこの ものを1.0当量トリエチルアミンで中和し、水 性共近合体(B)を得た。

の網状容器に入れソックスレー抽出器でアセトンを用いて 8 時間抽出させた後、次式に従ってゲル分率の算出を行なった。ゲル分率(%)=(抽出した後の重量/抽出前の試料の重量)×100

附割理性: 1 4 日間乾燥盤膜をデュポン式衝撃 試験機で径0.5 インチで3 0 0 g のおもりを用いてクレ、ハガレのない高さを測定した(2 0 ℃)。

【勉贱性能試験】

実施例1~3及び比較例1、2の木性被取組成物にディクネート3111(大日木インキ社製、商品名、コバルト金属)・を固形分100部に対し2部の部合で添加し、軟鋼板に強装した。強膜の乾燥は20℃、相対温度75%で行なった。

鉛筆硬度: 1 日間及び7日間乾燥した強膜を用いて行なった。

ゴバン目付着性: 強機(7日間乾燥) 1 mm幅のゴバン目を100個作り、その上にセロハン粘度テープをはりつけそれを勢いよくはがして試験(20℃)した。

耐水性:韓版(7日間乾燥)を水道水(20 で)に4日間接渡して強膜の外観(ワレ、ハガレ、白化)を調べた。

耐溶剤性: 強膜(7日間乾燥)を日本石油製シルバーガソリンに4日間浸渍(20℃)し強膜の外観(クレ、ハガレ、軟化、膨稠)を調べた。

ゲル分率: 強膜(1 日間及び7 日間乾燥)をは がしとり300メッシュのステンレススチール製

特許出願人 (140)関西ペイント株式会社